

W1076-02 ⑧

**FLAME RETARDANT COMPOSITION AND FLAME RETARDANT RESIN
COMPOSITION**

Patent number: JP2004002892
Publication date: 2004-01-08
Inventor: SHICHIZAWA ATSUSHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP
Classification:
- international: C08K5/49; C08L71/12; C08L101/00; C08K5/00;
C08L71/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L71/12;
C08K5/49; C08L101/00
- european:
Application number: JP20030294180 20030818
Priority number(s): JP20030294180 20030818

Report a data error here

Abstract of JP2004002892

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retardant resin composition having highly balanced flame retardance, processability and heat resistance.

SOLUTION: The flame retardant composition comprises (a) 20-65 wt.% polyphenylene ether resin having a number-average molecular weight, expressed in terms of polystyrene, of $\geq 1,000$ but $\leq 5,000$, preferably, $\geq 1,000$ but $\leq 2,000$ and (b) 80-35 wt.% phosphorus compound (except phosphonitrile), wherein, the phosphorus compound is preferably a condensate of diphenylphosphoryl chloride with bisphenol A and phosphorus atom content in the resin composition is preferably 0.5-8 wt.%.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2892

(P2004-2892A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

CO8L 71/12
CO8K 5/49
CO8L 101/00

FI

CO8L 71/12
CO8K 5/49
CO8L 101/00

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-294180 (P2003-294180)
(22) 出願日 平成15年8月18日 (2003. 8. 18)
(62) 分割の表示 特願2002-153639 (P2002-153639)
の分割
原出願日 平成14年5月28日 (2002. 5. 28)

(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(74) 代理人 100094709
弁理士 加々美 紀雄
(74) 代理人 100116713
弁理士 酒井 正己
(74) 代理人 100117145
弁理士 小松 純
(72) 発明者 七澤 淳
千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
会社内
Fターム(参考) 4J002 AC032 BC032 BN152 BP012 CD002
CG012 CH071 EW046 EW136 FD136

(54) 【発明の名称】 難燃剤組成物および難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 難燃性、加工性、耐熱性を高度にバランスさせた難燃樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) ポリスチレン換算数平均分子量が1000以上、5000以下、好ましくは1000以上、2000以下のポリフェニレンエーテル樹脂20～65重量%と
(b) リン化合物（ただしホスフォニトリルを除く）80～35重量%とから樹脂用難燃剤組成物を構成する。該リン化合物としては、ジフェニルホスホリクロライドとビスフェノールAとの縮合物を用いることが好ましい。また、樹脂組成物中におけるリン原子濃度は0.5～8重量%とすることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) ポリスチレン換算数平均分子量が 1 0 0 0 以上、5 0 0 0 以下のポリフェニレンエーテル樹脂 2 0 ～ 6 5 重量%と、(b) リン化合物 (ただしホスフォニトリルを除く) 8 0 ～ 3 5 重量%からなる樹脂用難燃剤組成物。

【請求項 2】

前記ポリフェニレンエーテル樹脂のポリスチレン換算数平均分子量が 1 0 0 0 以上、2 0 0 0 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂用難燃剤組成物。

【請求項 3】

前記リン化合物が、ジフェニルホスホリクロライドとビスフェノール A との縮合物である 10
ことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂用難燃剤組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂用難燃剤組成物と樹脂とを含む難燃樹脂組成物。

【請求項 5】

樹脂が、ポリスチレン、ポリスチレン変性ポリフェニレンエーテル、ABS 樹脂、ポリカーボネイトと ABS 樹脂からなるアロイ、ポリブタジエン、スチレン共重合エラストマーおよびエポキシ樹脂からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 記載の難燃樹脂組成物。

【請求項 6】

リン原子濃度が 0. 5 ～ 8 重量%であることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の難燃樹脂組成物。 20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、難燃性と加工性に優れた樹脂組成物を与える難燃剤組成物、及び難燃樹脂組成物に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

リン及びリン化合物は、古くより難燃剤として用いられている。その難燃化の作用機構は、燃焼時に樹脂表面に生じるポリリン酸相と樹脂の脱水の結果生じる炭化相が皮膜となって、燃焼中の樹脂への熱と酸素供給の遮断にあるといわれている。そして、炭化皮膜を生成しやすい、即ち脱水されやすい樹脂に対して特に有効とされている。 30

【0 0 0 3】

燃焼時の樹脂周辺は、酸素が消費されて不足する状態になっており、具体的に脱水されやすい樹脂とは分子内に酸素原子を含有する樹脂である (非特許文献 1)。逆に、脱水による炭化皮膜を生成し難い樹脂をリン及びリン化合物によって難燃化しようとする場合、主としてポリリン酸相皮膜に頼らざるを得ないため、その配合量を多くしなければならない。

【0 0 0 4】

かかる状況に鑑みるに、リン及びリン化合物の配合量を増やすことなく炭化皮膜を形成し難い樹脂を難燃化するには、予め炭化皮膜の原料となる成分を配合した難燃剤組成物を用いるという着想が生まれる。 40

【0 0 0 5】

例えば、特許文献 1 には炭化皮膜の原料としてポリフェニレンエーテル樹脂またはポリカーボネイト樹脂、リン化合物として特定構造のリン酸エステルを用い、特定の軟化温度以下にある難燃樹脂材料作成用のペレットが提案されている。ここでいう軟化温度は、樹脂との混ざりやすさや取り扱い性を考慮し、難燃剤とポリフェニレンエーテルまたはポリカーボネイトとの混合比率を変化させることにより調節するという技術思想に基づく。

【0 0 0 6】

この提案は、難燃性、難燃化操作性の観点から有効である。一方で、難燃樹脂組成物の 50

成型加工性を高めたいという要求は尽きることが無く、また、軟化温度が低い難燃性付与ペレットを配合するという思想からも読み取れる様に、高耐熱の難燃樹脂組成物用には限界があり、更なる改良が求められていた。

【0007】

【非特許文献1】西沢仁著「ポリマーの難燃化」大成社、昭和62年、p. 49

【特許文献1】特開平7-216100号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、難燃性、加工性、耐熱性を高度にバランスさせた難燃樹脂組成物を提供する 10
ことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、特定の低分子量のポリフェニレンエーテル樹脂を炭化相形成成分として特定のリン化合物と組み合わせる難燃剤組成物を用いると、炭化皮膜を形成し難い樹脂に対しても安定した難燃性を付与することができ、かつ優れた加工性を有する難燃樹脂組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【0010】

すなわち、本発明の樹脂用難燃剤組成物は、(a) ポリスチレン換算数平均分子量が1000以上、5000以下のポリフェニレンエーテル20～65重量%と(b) リン化合物 20
物(ただしホスフォニトリルを除く)80～35重量%からなる。樹脂との配合に際しては、該樹脂組成物中のリン原子濃度を0.5～8%とすることが好ましい。また、樹脂としては、ポリスチレン、ポリスチレン変性ポリフェニレンエーテル、ABS樹脂、ポリカーボネイトとABS樹脂からなるアロイ、ポリブタジエン、スチレン共重合エラストマー、エポキシ樹脂およびこれらの組み合わせが挙げられる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の樹脂用難燃剤組成物は、樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく、樹脂に十分な難燃性及び加工性を付与することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

本発明の第一の要点は、ポリフェニレンエーテルの分子量(ポリスチレン換算数平均分子量)を1000以上、5000以下とする点にある。

ポリフェニレンエーテルはガラス転移温度が高く、また熔融粘度も高い非結晶性高分子として知られていて、一般的な高分子材料として、ポリスチレンと混合して用いられる場合の数平均分子量は15000～30000程度である。これは、数平均分子量は5000～6000以下になると、ガラス転移温度の低下による耐熱性付与効果が減少するとともに、分子鎖同士が絡み合うことができず機械的強度が低下するからである。

【0013】

本発明では、あえて、かかる低分子量領域のポリフェニレンエーテルを用いることによって、最終的な難燃樹脂組成物の成型加工性を顕著に向上させたのである。当然ながら、成型性付与効果はポリフェニレンエーテルの分子量が小さいほど顕著であるが、著しく分子量が低い場合には難燃性付与効果が十分には得られない傾向にある。即ち、好ましい数平均分子量は1000～5000、特に好ましくは1000～2000である。

【0014】

低分子量ポリフェニレンエーテルは、2,6ジメチルフェノールのトルエン溶液中での酸化重合を重合開始後の初期段階で中断し、大量の貧溶剤を用いて重合体を回収する方法、或いは貧溶剤中で2,6ジメチルフェノールを酸化重合し、重合度の上がらない状態のポリフェニレンエーテルを自己析出させるといった方法によって合成できる。

【0015】

ポリフェニレンエーテルは、2, 6ジメチルフェノールの単独重合体であっても、2, 6ジメチルフェノールと共重合可能な単量体との共重合体であっても構わない。ポリフェニレンエーテルを化学的に処理し、官能基を導入することも任意である。

【0016】

低分子量ポリフェニレンエーテルと組み合わせるリン化合物としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェートに代表されるリン酸エステルとその縮合体、ジフェニルホスフォリクロライドとビスフェノールAと縮合物などが例示できる。好ましいリン化合物はジフェニルホスフォリクロライドとビスフェノールAとの縮合物である。

10

【0017】

低分子量ポリフェニレンエーテルと前記縮合物とを組み合わせる難燃剤組成物の両成分の比率は、ポリフェニレンエーテル20～65重量%、前記縮合物80～35重量%である。ポリフェニレンエーテル過多の場合は成型加工性が、過少の場合は難燃性付与効果が不足する傾向にある。必要に応じて少量のポリスチレンを配合しても良い。

【0018】

難燃剤組成物は、両成分をドラムブレンダー、ヘンシェルミキサー等を用いて混合することによって得ることができる。リン化合物が液体の場合、低分子量ポリフェニレンエーテル粉末と混合することにより、難燃剤としての取り扱い性が向上する。また難燃剤組成物が液状であることが必要ならば、適宜溶剤を加えることができる。また、熱安定剤に代

20

【0019】

本発明の難燃剤組成物と樹脂とを組み合わせる難燃樹脂組成物とする時の両者の比率は、用いられる樹脂ごとに燃焼性に差があるため、一概に決めることは出来ない。但し、最終の難燃樹脂組成物中のリン濃度として、難燃化し易い変性ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネイト-ABSアロイでは0.5重量%以上、燃えやすいポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン共重合エラストマー、ABS樹脂、エポキシ樹脂では1重量%以上が好ましい。

一方でリン濃度を8重量%以上としなければ難燃性を付与できない場合は、最終的な樹脂組成物中の難燃剤組成物比率が大きくなりすぎて非現実的である。

30

【0020】

難燃剤組成物と樹脂との混合は、前述に従って一旦難燃剤組成物を調製し、押出機やニーダーを用いて溶融樹脂と混合する方法、樹脂溶液や硬化性樹脂前駆体溶液と液状難燃剤組成物を混合する方法が挙げられる。混合操作の煩雑さを軽減するには、前記の特定比率の低分子量ポリフェニレンエーテルと縮合物とを、押出機を用いて一回の溶融混合操作によって最終難燃樹脂組成物とする方法を選択しても良い。

【0021】

樹脂は単独でも、また複数組み合わせる用いても、更にはフィラーや充填材を含んでも良い。フィラーとしてはガラス繊維、ガラスクロス、ガラスフレーク、カーボン繊維、タルクなどが例示できる。これらの配合比率は材料の使用目的に応じて当業者公知の方法で

40

【0022】

熱可塑性樹脂の加工性とは射出成型のしやすさ、具体的にはメルトフローレート(MFR)が指標となる溶融粘度であり、熱硬化性樹脂の加工性とは硬化前の溶融、または溶液粘度である。難燃性はUL試験に代表させる燃焼と消火に要する時間により評価できる。

【0023】

本発明の第二の要点はリン化合物の選択である。最終の難燃樹脂組成物の難燃性と加工性を得るには、前述の通りポリフェニレンエーテルの分子量要件とリン含有率条件を満たせば良い。これに加えて難燃剤組成物の耐熱性に配慮が必要な場合、リン化合物の選択が重要となるのである。第一に分子量の小さいリン酸エステル単量体よりはリン酸エステル

50

縮合体が好ましく、また、ジフェニルホスホリクロライドとビスフェノールAとの縮合物が好ましい。

【0024】

本発明の難燃剤組成物、難燃樹脂組成物は、難燃性を向上させる助剤を含むことも任意である。難燃剤の具体例としては、金属酸化物、金属水酸化物、シリカ、シリコン、メラミン、メラミンシアヌレート、ポリリン酸アンモニウム、超強酸などが挙げられる。熱安定剤、紫外線吸収剤、着色用顔料、染料の使用も任意である。これらは難燃剤組成物調整時に配合しても、難燃樹脂組成物調整時に配合しても良い。

以下、実施例を用い、本発明を説明する。

【実施例】

10

【0025】

<ポリフェニレンエーテルの製造例>

分子量の異なるPPEは、以下の手法により合成した。

酸素含有ガス導入管、攪拌翼、ガス排出管を供えたジャケットつき15リットル反応槽に、2.512gの塩化第二銅2水和物、11.062gの35%塩酸、36.179gのジ-n-ブチルアミン、95.937gのN, N, N', N'-テトラメチルプロパンジアミン、1.8Kgの2, 6-ジメチルフェノール、および表1に示す重量組成の混合溶剤7Kgを投入し、所定の温度に温調しつつ180ml/minの速度で酸素を供給し、反応させた。酸素導入を始めてから所定の時間が経過した後に導入を中止し、反応を終了した。得られた重合体スラリーを含む混合物を50℃に温めて、エチレンジアミン四酢酸3カリウム塩の10%水溶液を添加し、ハイドロキノン少量ずつ添加し、スラリーが白色となるまで50℃にて放置した。反応終了後、濾別により得られたスラリーを、メタノールを用いて洗浄し、次いで100℃の真空乾燥機を用いてポリフェニレンエーテル重合体パウダーを得た。

20

【0026】

得られたパウダーの分子量は、昭和電工製GPC「SHODEX・GPC System 21」、K-800D-K805L-K805Lを直列につないだカラム、UV検出器を用い、40℃にて1.0ml/minクロロホルム溶液を流すことで測定した。検量線は分子量550、1300、2960、9680、28600、65900、172000の標準ポリスチレンを用いて作成し、検量線作成時の検出波長は254nm、ポリフェニレンエーテル測定時の波長は283nmとした。

30

重合に用いた混合溶剤の重量組成及び重合温度と、得られたポリフェニレンエーテルの数平均分子量を、一括して表1に示した。

【0027】

【表1】

	溶剤	P 1	P 2	P 3
溶剤組成 (重量%)	メタノール	90	20	20
	ブタノール	10	20	20
	キシレン	0	60	60
重合温度 (°C)		40	40	40
重合時間 (分)		120	60	120
ポリスチレン換算数平均分子量		1300	3800	11200

40

【0028】

<リン化合物>

50

本発明に用いたリン化合物は表2に示す化合物主成分を80重量%以上含有し、残余の成分が未反応の該リン化合物合成原料及び／または副生成物からなる化合物である。また、リン含有率は、各化合物を純品とみなして化学式より求めた計算値である。

【0029】

【表2】

	主成分	リン含有率 (%)
F1	ジフェニルホスホリクロライドービスフェノールA縮合物	8.8

10

【0030】

<樹脂組成物の製造・評価>

難燃剤を含まない変性ポリフェニレンエーテル樹脂「ザイロン200H」を用い、P1／F1／ザイロン200H = 30／30／40の比率で混合し、加熱シリンダー最高温度を300℃に設定したスクリー径25mmの二軸押出機を用いて熔融混練した。得たペレットを、シリンダー設定温度280℃、金型設定温度80℃の成型機を用いて射出成型により燃焼試験用1／16インチ厚み、熱たわみ温度測定用1／4インチの射出成型試験片を作成し、同様の評価を行った。

加工性(MFR)は、JIS K7210に基づき220℃、10Kg荷重、荷重たわみ温度(DTUL)はASTM-D-648に基づき18.6Kg荷重にて測定した。結果を表3に示した。

【0031】

【比較例1】

同様の試験を配合を変えて行い、結果を表3に示した。

【0032】

【表3】

	実施例 1	比較例 1
PPEの種類	P1	P1
同 (%)	30	35
リン化合物の種類	F1	なし
同 (%)	30	5
m-PPE (%)	40	60
燃焼時間 (秒)	3.2	36
MFR (g/10min)	24	3
荷重たわみ温度 (℃)	70	110

30

40

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明の組成物は、樹脂に配合されることによって、樹脂に難燃性を付与すると共に、樹脂に優れた加工性を付与するので樹脂用難燃剤としての利用性が高い。